

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年10月17日 (17.10.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/081570 A1

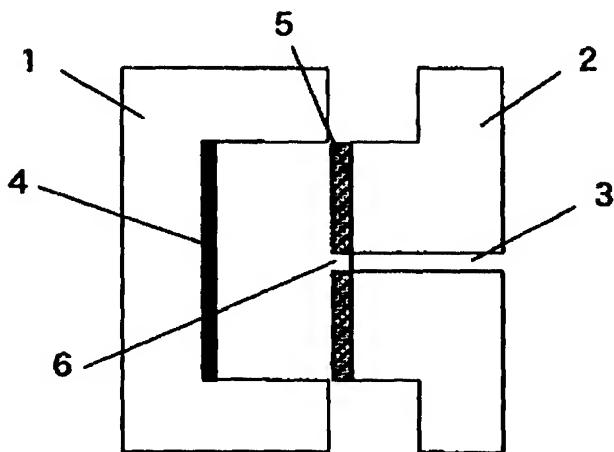
- (51)国際特許分類⁷: C08L 101/00, 53/02, B32B 25/08
(21)国際出願番号: PCT/JP02/03032
(22)国際出願日: 2002年3月28日 (28.03.2002)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願2001-106902 2001年4月5日 (05.04.2001) JP
特願2001-106904 2001年4月5日 (05.04.2001) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小川 敦子
(OGAWA,Atsuko) [JP/US]; 95765 カリフォルニア州 ロックリンデラローザ ドライブ 5115 CA (US).
西山 忠明 (NISHIYAMA,Tadaaki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-4 34 Chiba (JP). 穂積 英威 (HOZUMI,Hidetake) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-5 22 Chiba (JP).
- (74)代理人: 神野 直美, 外 (JINNO,Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
(81)指定国(国内): CN, DE, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54)発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体



(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition which comprises the following ingredients (A) and (B), the (A)/(B) weight ratio being from 5/95 to 95/5. (A): A thermoplastic resin having a melt flow rate of 0.001 to 100 g/10 min and a die swell ratio of from 1.7 to 5.0. (B): A hydrogenated vinylaromatic compound/conjugated diene copolymer satisfying all of the following requirements (i) to (iii): the content of vinylaromatic compound units is 50 wt.% or lower; the proportion of hydrogenated conjugated diene units having a side chain with two or more carbons to all the hydrogenated conjugated diene units in the hydrogenated vinylaromatic compound/conjugated diene copolymer is 60% or higher; and 80% or more of the double bonds of the conjugated diene units contained in the hydrogenated vinylaromatic compound/conjugated diene copolymer have been hydrogenated.

WO 02/081570 A1

[続葉有]



(57) 要約:

下記成分（A）及び成分（B）を含有し、成分（A）／成分（B）の重量比が5／95～95／5である熱可塑性エラストマー組成物。

（A）：メルトフローレートが0.001～100 g／10分、ダイスウェル比が1.7～5.0である熱可塑性樹脂

（B）：下記（i）～（iii）のすべての条件を充足する水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体

（i）ビニル芳香族化合物単位の含有量が50重量%以下であること

（ii）水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合が60%以上であること

（iii）水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

明細書

熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体

5 技術分野

本発明は熱可塑性エラストマー組成物及び該熱可塑性エラストマー組成物を用いて得られる成形体に関するものである。更に詳しくは、本発明はリサイクルが可能であり、加工性、耐熱性、柔軟性、折り曲げ時の耐白化性に優れた押出成形体を得ることができる熱可塑性エラストマー組成物、該熱可塑性エラストマー組成物を押出成形して得られ、上記の特性に優れた押出成形体及び該熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層を有する多層成形体に関するものである。なお本発明で加工性に優れるとは、押出し成型時の成型品の形状保持性に優れ、かつ成型品の押出し肌表面の荒れが少ないことを意味する。

15 背景技術

従来のゴム代替として、自動車部品、家電部品、工業部品、雑貨などの多くの分野に、オレフィン系熱可塑性エラストマーが用いられている。このようなオレフィン系熱可塑性エラストマーとして、例えば、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴムとポリプロピレン樹脂とからなる熱可塑性エラストマーがあげられるが、該熱可塑性エラストマーは、加工性、耐熱性、柔軟性、折り曲げ時の耐白化性において、充分満足のいくものではなかった。

インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、リッド、ピラーガーニッシュ等の自動車内装部品には、例えば、ポリ塩化ビニル、各種熱可塑性エラストマー等からなる表皮材と、ポリウレタン系発泡体をはじめとした各種発泡体とを積層した成形体が使用されている。昨今、この自動車内装部品には、高級感を高めるために、より柔軟な感触を付与することが求められている。 例えば、特開2000-177036号公報には、結晶性プロピレン系共重合体、低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム及び発泡

剤からなる柔軟性発泡材層用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が記載されており、これを柔軟性表皮材料及び硬質基材との間に射出成形することにより製造された多層成形体が記載されている。しかしながら、該多層成形体は、感触、軽量性において充分満足のいくものではなかった。

5

発明の開示

本発明の目的は加工性、耐熱性、柔軟性、折り曲げ時の耐白化性に優れた押出成形体を得ることができる熱可塑性エラストマー組成物及びその押出成形体を提供することにある。

10 さらに、本発明の他の目的は該熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層を有する感触、軽量性、反発弾性、外観、耐熱性、柔軟性に優れる多層成形体を提供することにある。

すなわち、本発明は、下記成分（A）及び成分（B）を含有し、成分（A）／成分（B）の重量比が5／95～95／5である熱可塑性エラストマー組成物及びにそれを押出成形して得られる成形体に係るものである。

15 (A) : J I S - K - 7 2 1 0 に準拠し、230°C、2. 16 kg荷重下で測定されるメルトフローレートが0. 001～100 g／10分の範囲にあり、キャピラリーレオメーターによるダイスウェル比 (J I S - K - 7 1 9 9) に準拠し、190°C、せん断速度122 sec⁻¹、キャピラリー長さ10 mm、
20 キャピラリー直径1 mmの条件で測定) が1. 7～5. 0 である熱可塑性樹脂

(B) : 下記(i)～(iii)のすべての条件を充足する水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体

(i) ビニル芳香族化合物単位の含有量が50重量%以下であること

25 (ii) 水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合が60%以上であること

(iii) 水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

さらに、本発明は上記熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層を有する多層成形体に係るものである。

図面の簡単な説明

5 図1は射出圧縮成形法において、非発泡体と芯材を予め配置した事を示す図である。

図2は射出圧縮成形法において、熱可塑性エラストマー組成物の溶融体をキャビティ内に供給する事を示す図である。

10 図3は射出圧縮成形法において、熱可塑性エラストマー組成物の溶融体を、キャビティ内に充填、賦形して発泡させ積層一体化する方法を示す図である。

図4は射出圧縮成形法において、キャビティスライド法を示す図である。

符号の説明

1 : 雌金型、 2 : 雄金型、 3 : 樹脂通路、 4 : 非発泡体、 5 : 芯材、 6 : 貫通孔、 7 : キャビティ、 8 : 発泡剤を含有した熱可塑性エラストマー組成物の溶融体、 9 : 非発泡層-発泡層-芯材層からなる多層成形体、 10 : 多層成形体

発明を実施するための最良の形態

本発明の成分(A)は、230°C、2.16kg荷重下で測定されるメルトフローレートが0.001~100g/10分の範囲にあり、キャピラリーレオメーターによるダイスウェル比(190°C、せん断速度122sec⁻¹、L/D=10/1)が1.7~5.0である熱可塑性樹脂である。

成分(A)はメルトフローレートが0.001~100g/10分であり、好ましくは0.01~50g/10分、より好ましくは0.1~20g/10分である。メルトフローレートが100g/10分を超えると得られる熱可塑性エラストマー組成物を用いて押出成形した成形品の形状保持性、多層成形体の発泡層として使用する場合、加えて外観、感触、発泡性、反発弾性に劣ることがあり、一方、0.001g/1未満の場合、得られる熱可塑性エラストマ

一組成物を用いて押出成形した成形品の肌表面が荒れることがあり、また多層成形体の発泡層として使用する場合、外観、感触、発泡性、反発弾性に劣ることがある。

成分（A）としては、キャピラリーレオメーターによるダイスウェル比が1
5 . 7～5. 0である必要があり、好ましくは1. 8～4. 5であり、より好ましくは2～4. 0である。ダイスウェル比が1. 7より小さいと、得られる熱可塑性エラストマー組成物を用いて押出成形した成形品の形状保持性に劣ることがあり、一方、5. 0を超えると、押し出し表面肌が荒れることがある。ここでダイスウェル比とは、J I S - K - 7 1 9 9に従い、バレル温度190℃、
10 キャピラリー直径1mm、キャピラリー長さ10mm、せん断速度122s e
c⁻¹の条件で成分（A）を押出した時の試料の直径を、キャピラリー直径で除した値である。

成分（A）は、公知の各種熱可塑性樹脂から広範に選択することができるが、たとえば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、
15 直鎖状低密度ポリエチレン（L L D P E）等のポリエチレン系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、エチレン-スチレン共重合体樹脂、ポリプロピレン系樹脂、
20 ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチル-1-ペンテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、環状オレフィン単独重合体樹脂、環状オレフィン共重合体樹脂等があげられる。好ましくはポリオレフィン系樹脂であり、より好ましくは炭素数2以上の脂肪族オレフィンからなる
25 単位を主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、更に好ましくは、炭素数3以上の脂肪族オレフィンからなる単位を主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくは、ポリプロピレン系樹脂である。

ポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチックもしくはシンジオタクチ

ック構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロックタイプ等広範な構造のものが使用可能である。尚、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができる。

ポリプロピレン系樹脂としては、得られる成形体の耐熱性を高める観点から、融点が80～176℃、結晶融解熱量が30～120J/gであるポリプロピレン系樹脂が好ましく、融点が120～176℃、結晶融解熱量が60～120J/gであるポリプロピレン系樹脂が好ましい。ここで、融点および結晶融解熱量は、それぞれJIS-K-7121およびJIS-K-7122に従い測定される。

ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体触媒成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラー・ナッタ型触媒、シクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族～第6族の遷移金属化合物を必須成分とするメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれ以外の炭素数2～12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを一段又は多段で共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。また、多段で単独重合と共重合の組み合わせも可能である。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

成分(A)の構成要件を満たすポリプロピレン系樹脂として、たとえば特開平11-228629号公報、特開平7-138430号公報、WO99/16797号公報記載のポリプロピレン系樹脂をあげることができる。

本発明の成分(B)は、下記(i)～(iii)のすべての条件を充足する水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体である。

- (i) ビニル芳香族化合物単位の含有量が50重量%以下であること
- (ii) 水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中の水添された全共

役ジエン単位数に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合が 60 % 以上であること

(iii) 水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の 80 % 以上が水添されていること

5 成分 (B) としては、例えば、ビニル芳香族化合物の重合体ブロックと共役ジエンの重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエンの重合体ブロックと、ビニル芳香族化合物と共にジエンの共重合体からなり、該共重合体中の重合鎖に沿ってビニル芳香族化合物の割合が漸増するテーパー状ブロックからなるブロック共重合体などの水素添加物などがあげられる。該ブロック重合体における重合体ブロックの数は 2 以上であるが、3 又は 4 であることが得られる熱可塑性エラストマー組成物の強度及び工業生産性の観点から好ましい。
10 また、これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。
。

15 また、成分 (B) は官能基で変性されていてもよく、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、及びエポキシ基から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する官能基変性体として用いることもできる。

ここで、成分 (B) に用いられる共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロブレンなどがあげられるが、工業的生産性の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

25 またビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどがあげられ、工業的生産性の観点から、スチレン、 α -メ

チルスチレンが好ましい。

これら成分(B)のうち、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水添物、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体の水添物、スチレンーブタジエン・イソプレンースチレンブロック共重合体の水添物、スチレンーブタジエン・スチレンースチレンブロック共重合体の水添物及びスチレンーイソプレン・スチレンースチレンブロック共重合体の水添物が、得られる多層成形体の強度及び生産性の観点から好ましく用いられる。ここで「-」は各重合体のブロックの境界を、「・」はブロック内で各モノマーが共重合していることを示す。

成分 (B) 中のビニル芳香族化合物単位の含有量は、50重量%以下であることが必要であり、5～25重量%であることが好ましく、さらには10～20重量%であることが好ましい。ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり、得られる成形体の感触及び耐傷つき性に劣ることがある。また、多層成形体の発泡層においては、柔軟性、外観、感触、発泡性、反発弾性に劣ることがある。

成分 (B) 中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合は60%以上であることが必要であり、70%以上であることが好ましく、さらには80%以上であることが好ましい。60%未満であると、熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり、得られる成形体の耐傷つき性、耐衝撃性、折り曲げた時の耐白化性に劣ることがある。また、多層成形体の発泡層においては、外観、感触、発泡性、反発弾性、耐衝撃性に劣ることがある。

成分 (B) 中の共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水素添加されていることが必要であり、90%以上であることが好ましく、さらには95%以上が水添されていることが好ましい。水素添加度が80%未満であると、熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体の耐熱性及び耐光性に劣ることがある。なお、水素添加度は、成分 (B) 中の水添された全共役ジエン単位数と水添されなかった全共役ジエン単位数の合計量100%に対する水添された全共役ジ

エン単位数の割合である。さらに、多層成形体の発泡層においては、外観、感触、発泡性、反発弾性、耐衝撃性に劣ることがある。

成分（B）は、例えば特開平3-72512号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-271327号公報等に記載された方法で製造することができる。また、特に成分（B）が特開2001-49051号公報記載の要件を満たす場合、熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体を80℃～120℃に加温した時に、表面に光沢が発生するという問題がなく、さらには耐傷つき性及び柔軟性等の諸物性バランスに優れる点で好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成分（A）及び成分（B）を、成分（A）／成分（B）の重量比で5／95～95／5の割合で必須として含有するものであり、好ましくは10／90～90／10であり、さらに好ましくは15／85～80／20であり、より好ましくは15／85～55／45であり、特には15／85～45／55であることが好ましい。成分（A）が95／5を超えると得られる熱可塑性エラストマー組成物を用いて成形した成形体の柔軟性が劣ることがあり、一方、成分（A）が5／95未満であると、耐熱性、形状保持性が劣ったり、押出成形品においては押し出し肌表面が荒れることがある。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成分（A）及び成分（B）の他に、成分（A）及び成分（B）の要件を充足しない熱可塑性樹脂、他の樹脂等を配合することができる。例えば、成分（A）の要件を充足しない熱可塑性樹脂、成分（B）の要件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体、ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体、エチレン— α —オレフィン共重合体ゴム、エチレン— α —オレフィン—ポリエン系共重合体ゴム、プロピレン— α —オレフィン共重合体ゴム、天然ゴム、ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、ポリアクリロニトリルゴム、アクリロニトリル—ブタジエン共重合体ゴム、水添アクリロニトリル—ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、クロロブレンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、シリコーンゴム、ウレタンゴム、イソブチレン—イソブレン共重合体ゴム、ハロゲン化イソ

ブチレンーイソプレン共重合体ゴム、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、トランスポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー等を適宜配合することができる。

ビニル芳香族化合物ー共役ジエン系共重合体としては、上記のビニル芳香族化合物、共役ジエン及び必要に応じて他の成分を共重合して得られる共重合体である。該ビニル芳香族化合物ー共役ジエン系共重合体としては、例えばスチレンー¹ブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンー¹ブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエンランダム共重合体及びスチレン・イソプレンランダム共重合体等があげられる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成分（A）及び成分（B）の他に、下記成分（C）及び／又は成分（D）を含有することができる。

（C）：ダイスウェル比が1. 7未満であるポリエチレン系樹脂

（D）：上記成分（B）以外の水添ビニル芳香族化合物ー共役ジエン系共重合体

本発明の熱可塑性エラストマー組成物が上記成分（C）及び／又は成分（D）を含有する場合、その含有量は成分（A）及び成分（B）の合計量100重量部あたり、0. 1～500重量部であることが好ましく、さらには10～300重量部、特には20～200重量部であることが好ましい。

成分（C）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレンー¹メタクリル酸メチル共重合体樹脂、エチレンー¹メタクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレンー¹アクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレンー¹メタクリル酸共重合体樹脂、エチレンー¹アクリル酸共重合体樹脂、エチレンースチレン共重合体樹脂などをあげることができる。これらは、

その一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

上記の範囲で成分（C）を含有することにより、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐寒衝撃性を向上させることができる。

成分（D）は、上記成分（B）以外の水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体である。ここで、ビニル芳香族化合物、共役ジエン等は上記と同様のものが使用される。また、該共重合体の構造は上記と同様のものが使用される。

成分（D）としては、例えば上記（i）及び（ii）の条件を充足するが（ii i）の条件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体、上記（i）及び（iii）の条件を充足するが（ii）の条件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体、上記（ii）及び（iii）の条件を充足するが（i）の条件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体、上記（i）の条件を充足するが（ii）及び（iii）の条件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体、及び上記（i）～（iii 15）のすべての条件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体等があげられる。

例えば、上記（i）及び（iii）の条件は充足するが、（ii）の条件を充足しない水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体を用いた場合、上記の範囲で成分（D）を含有することにより、得られる熱可塑性エラストマー組成物の引張強度及び耐寒衝撃性等の諸物性を向上させることができる。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成分（A）及び成分（B）の他に、粘着性樹脂成分、各種付加成分等を配合することができる。

粘着性樹脂成分としては、たとえば、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂及びイソプレン系樹脂などを適宜配合することができる。ロジン系樹脂としては、天然ロジン；重合ロジン；部分または完全水添ロジン；これら各種ロジンのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、エチレングリコールエステル、メチルエステルなどのエステル化物；これら各種ロジンの

不均化、フマール化、ライム化あるいはこれらを適宜組み合わせて処理されたロジン誘導体などがあげられる。

ポリテルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンなどの環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体； α -ピネン、 β -ピネン、ジペ
5 ペンテンなどの各種のテルペンとフェノール、ビスフェノールなどのフェノール系化合物との共重合体であるテルペン-フェノール系樹脂（ α -ピネン-フェ
ノール樹脂、ジペンテン-フェノール樹脂、テルペン-ビスフェノール樹脂な
ど）； α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンなどの各種テルペンと芳香族モノ
マーとの共重合体である芳香族変性テルペン樹脂があげられる。

10 合成石油樹脂としては、ナフサ分解油のC₅留分、C₆～C₁₁留分及びその他オレフィン系留分の単独重合体あるいは共重合体；これら重合体の水添物（脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族-脂環族共重合樹脂など）などがあげられる。更に、上記ナフサ分解油の各留分と前記の各種テルペンとの共重合体やその水添物である共重合系石油樹脂などもあげられ
15 る。ここでナフサ分解油のC₅留分としては、イソプレン、シクロ펜タジエ
ン、1-, 3-ペンタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテ
ンなどのメチルブテン類、1-ペンテン、2-ペンテンなどのペンテン類、ジ
シクロ펜タジエンなどが好ましく、C₆～C₁₁留分としてはインデン、スチ
レン、o-、m-、p-ビニルトルエン、 α -、 β -メチルスチレンなどのメ
20 チルスチレン類、メチルインデン、エチルインデン、ビニルキシレン、プロペ
ニルベンゼンなどが好ましく、その他オレフィン系留分としてはブテン、ヘキ
セン、ヘプテン、オクテン、ブタジエン、オクタジエンなどが好ましい。

フェノール系樹脂としては、アルキルフェノール樹脂、アルキルフェノールとアセチレンとの縮合によるアルキルフェノール-アセチレン樹脂及びこれらの変性物があげられる。ここで、これらフェノール系樹脂としては、フェノールを酸触媒でメチロール化したノボラック型樹脂、アルカリ触媒でメチロール化したレゾール型樹脂のいずれであってもよい。

キシレン系樹脂としては、m-キシレンとホルムアルデヒドから成るキシレ

ンーホルムアルデヒド樹脂、これに第3成分を添加、反応させた変性樹脂などがあげられる。

スチレン系樹脂としては、ポリスチレンの低分子量品、 α -メチルスチレンとビニルトルエンとの共重合樹脂、スチレンとアクリロニトリルとインデンとの共重合樹脂などがあげられる。
5

イソプレン系樹脂としては、イソプレンの二量化物であるC₁₀脂環式化合物とC₁₀鎖状化合物を共重合して得られる樹脂などがあげられる。

上記粘着性樹脂成分のなかで、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂などが好ましく、これらのなかで、脂肪族及び／又は脂環族構造を有するものが、得られる熱可塑性エラストマー組成物を用いて成形した成形品の透明性の点からより好ましい。ここで脂肪族及び／又は脂環族構造を有する粘着性付与樹脂として特に好ましいものとして、ロジン系樹脂では部分または完全水添ロジンとそれらの誘導体であり、ポリテルペン系樹脂では環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体であり、合成石油樹脂では脂肪族系石油樹脂、脂
10 環族系石油樹脂、脂肪族一脂環族共重合樹脂、ナフサ分解油と各種テルペンとの共重合体の水添物である。これらの樹脂成分は単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。なお、樹脂成分としては、該当する市販品を使用することができる。
15

各種付加成分としては、たとえば、添加剤、充填剤、軟化剤、難燃剤、高周波加工助材、光輝材フィラー、造核剤、可塑剤、抗菌剤、発泡剤などを適宜配合することができる。

添加剤としては、たとえば、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤を適宜配合することができる。また、帶電防止剤、スリップ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤などがある。充填剤としては、たとえば、ガラス纖維、炭素纖維、金属纖維、ガラスピース、アスペスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウィスカー、タルク、アラミド纖維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などがある。

軟化剤としては、たとえば、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等の鉱物油系軟化剤などがある。

難燃剤としては、たとえば、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、グアニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物；ポリりん酸アンモニウム、エチレンビストリス（2-シアノエチル）ホスフォニウムクロリド、トリス（トリプロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリプロモフェニル）ホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド等のりん酸エステル及びりん化合物；塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロシクロペントデカン等の塩素系難燃剤；ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシミド、エチレンビステトラブロモタルイミド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物などがある。

高周波加工助材として、たとえば、極性ポリマーを添加することができる。
15 極性ポリマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸；メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル；不飽和カルボン酸のアイオノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステルから選ばれた1つ又は2つ以上のコモノマーとエチレンとの共重合体を例示できる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成分（A）、成分（B）及び必要に応じて他の成分を公知の混合装置、たとえばバンパリーミキサー、押出機、ロール、加圧ニーダー等を用いて混合することにより得ることができる。また
25 熱可塑性エラストマー組成物として、必要に応じて公知の硫黄架橋、有機過酸化物架橋等の架橋処理を行った後の部分架橋型熱可塑性エラストマー組成物を用いることもできる。中でも、有機過酸化物等の架橋剤や、ビスマレイミドやジビニルベンゼン等の架橋助剤を用いた動的架橋法が好ましく用いられる。

上記混合装置としては、密閉式及び開放式のいずれの装置であってもよいが、不活性ガスによって置換できる密閉式タイプの装置が好ましい。混合温度は、混合された構成成分のすべてが溶融する温度であり、通常、70～400℃であり、好ましくは100～300℃、より好ましくは150～270℃である。
5 混練り時間は、混合された構成成分の種類、量及び混合装置の種類に依存するが、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどの混合装置を使用する場合には、通常、約0.5～60分程度とされ、好ましくは1～30分、より好ましくは3～10分とされる。なお、混合工程においては、各構成成分を一括して混合してもよく、また一部の構成成分を混合した後、残部の構成成分を添加して混合を継続する多段分割混練り法を採用することもできる。
10

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、特に押出成形用の材料として優れており、成形品形状の金型を押出機先端に取り付けた押出機より溶融押出し、冷却、切断することにより押出成形体を得ることができる。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、カレンダー成形用の材料としても優れており、厚み精度の高い平滑なシートを連続生産するシーティング加工、同種あるいは異種の熱可塑性エラストマー組成物や異種の熱可塑性エラストマー組成物の貼り合わせにおいてピンホールのない厚み精度の高いシートを連続生産するダブルリング加工、布などをシートに貼り合わせ複合体を連続して作るトッピング加工、布の接着性向上を目的として熱可塑性エラストマー組成物を布にすり込むフリクション加工、ロール表面に彫刻模様を付けその模様をシート表面に連続して型付けするプロファイリング加工により、カレンダー成形体を得ることができる。
15
20

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ブロー成形用の材料としても優れており、通常のブロー成形の他、シートパリソン法、コールドパリソン法、ボトルパック法、インジェクションブロー成形法、延伸ブロー成形法など各種の方法により、ブロー成形体を得ることができる。このブロー成形工程では、ブローアップ性、表面状態等の点から、得られた熱可塑性エラストマー組成物を200℃以上のパリソン又はシートでブロー成形することが好ましい。
25

更に、より良い効果を得るためにには、パリソン及びシートを膨らませる際に、空気に代えて、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスを用いてもよい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、発泡成形用の材料としても優れており、射出成形、押出成形、射出ブロー成形などによって各種の発泡成形体を得ることができる。また、押出成形によって厚肉の発泡した管状物、板状物、棒状体などを製造する場合は、押出された発泡成形品を冷却マンドレルに通して冷却することが、寸法安定性のため好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、延伸成形用の材料としても優れており、一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸などによって各種の延伸成形体を得ることができる。

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は優れた物性の発泡層を有する多層成形体を与える。以下、該発泡層の製造について述べる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を所望の形状を有する発泡体に成形する方法としては、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を配合したものに押出成形、射出成形（低圧射出成形、射出圧縮成形など）、粉末成形、型内発泡成形等を行う方法があげられる。

発泡体の製造に用いられる発泡剤は特に限定されるものではなく、重曹、アゾジカルボン酸アミドなどに代表される化学発泡剤；炭酸ガス、窒素ガス、ブタンなどに代表される物理発泡剤などが使用でき、これらの併用も可能である。また、気泡造核剤として、タルク、シリカなどの無機フィラーを添加することもできる。

化学発泡剤としては、加熱により分解して気体を発生する熱分解型のものとして、たとえば、アゾジカルボンアミド、オキシベンゼンスルホニルヒドラジド、アゾビスビソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、ヒドラゾジカルボンアミド等があげられる。また、均一な気泡を有する発泡体を得るために、発泡剤の分解温度を熱可塑性エラストマー組成物の溶融温度付近とすることが好ましく、発泡剤の分解温度を調節するための発泡助剤を添加してもかま

わない。また、化学発泡剤の分解時の発熱により、不均一な気泡が生成するのを防止するため、吸熱性の分解挙動を示す発泡剤を併用してもよい。

化学発泡剤の添加量としては、必要なガス量を発生する量であれば、特に限定されないが、反発弹性、触感、軽量性、外観、柔軟性、強度の観点から、熱可塑性エラストマー組成物 100 重量部あたり、通常 0.1 ~ 10 重量部、好みしくは 0.5 ~ 5 重量部配合される。

化学発泡剤の配合は、熱可塑性エラストマー組成物及び化学発泡剤が均一に配合されればよく、タンブラー・ミキサーやヘンシェル・ミキサー等による機械的混合方法等があげられる。化学発泡剤を配合する前の熱可塑性エラストマー組成物は、予め押出機等を用いて溶融混練したものであってもよい。また、該熱可塑性エラストマー組成物を構成する成分 (A)、成分 (B) 及び必要に応じて添加される成分がペレット形状又はパウダー形状の場合は、これらと化学発泡剤を上記の方法で機械的に混合したものを使用してもよい。また、成分 (A)、成分 (B) 及び必要に応じて添加される成分及び化学発泡剤を、化学発泡剤の分解温度以下の温度で溶融混練したものを使用することもできる。

物理発泡剤としては、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスが通常使用される。また、物理発泡剤と化学発泡剤を併用して使用することもできる。

発泡剤には必要に応じて発泡剤と発泡助剤とを併用してもよい。発泡助剤として、酸化亜鉛、硝酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、フタル酸鉛、炭酸鉛、尿素、グリセリンを例示することができる。また、気泡造核剤としての炭酸カルシウム、タルク、シリカ等の粉体を併用することも好ましい。

特に、押出成形法を用いて上記熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡体を製造した後、後述する非発泡体と発泡体とを接着剤で接着して多層成形体を製造する場合、発泡ガスとして窒素ガスと炭酸ガスとの混合ガスを用いるのが微細な気泡径を有する発泡成形体が得られるという観点から好ましく、この場合にはたとえば、窒素ガスと炭酸ガスとの混合ガスを直接押出機内へ圧入する方法や、分解により主として窒素ガスを発生する熱分解型発泡剤と、分解により主として炭酸ガスを発生する熱分解型発泡剤とを併用することもできる。

ここで、主として窒素ガスを発生する熱分解型発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシービス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)を例示することができ、アゾジカルボンアミドが好ましく使用される。なお、これらの発泡剤は併用してもよい。

また、主として炭酸ガスを発生する熱分解型発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムを例示することができ、重炭酸ナトリウムが好ましく使用される。なお、これらの発泡剤は併用してもよい。

主として窒素ガスを発生する熱分解型有機発泡剤と、主として炭酸ガスを発生する熱分解型無機発泡剤とを併用する場合、前者の発泡剤と後者の発泡剤との重量比は、気泡径が微細・均一という観点から、1/99~30/70、好ましくは1/99~20/80、より好ましくは1/99~10/90である。

発泡剤として窒素ガスと炭酸ガスとの混合ガスを使用する場合、窒素ガスと炭酸ガスとの体積比は1/99~30/70、好ましくは1/99~20/80、より好ましくは1/99~10/90である。この場合、気泡造核剤としての炭酸カルシウム、タルク、シリカ等の粉体を用いることが好ましい。

押出成形法を用いて発泡体を製造する場合、上記の熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤との混合物を原料投入口に投入し、押出機内で熱可塑性エラストマー組成物の溶融とガスの発生とを起こさせ、熱可塑性エラストマー組成物の溶融体とガスとを充分に混練して均一化させ、均一化された混合物を発泡に適した温度にまで冷却させた後、混合物をダイスから押出して発泡させ、引取機にて冷却する方法が適用される。

押出成形方法による発泡体の製造に用いられる押出機についての制限は特になく、少なくとも、熱可塑性エラストマー組成物と発泡ガスとを充分に混練・均一化させ、発泡に適した温度まで冷却・調整できる押出機であればよく、かかる押出機として、たとえば、単軸押出機、多軸押出機を例示することができる。多軸押出機としては一般に2軸押出機が用いられ、スクリューの回転方向

が同方向のものであってもよいし、異方向のものであってもよい。2軸押出機の様式については、スクリューの径が一定である平行2軸の押出機であってもよいし、スクリューの先端の径が小さい斜軸2軸押出機であってもよい。2軸押出機の場合、発泡ガスがホッパーから抜けやすいため、スクリューにシーリングセグメントを設けることが好ましい。単軸押出機は、発泡ガスがホッパーから抜けることが少なく低コストであるという観点から、好ましく使用される。また、単軸押出機と多軸押出機とを組み合わせたタンデム押出機を使用することも可能である。押出機のダイスとしては、フラットダイスやサーチュラーダイスが用いることができ、ダイス先端部のリップギャップを調節することにより、発泡層の厚みをコントロールすることができる。

射出成形法（低圧射出成形法、射出圧縮成形法など）で一対の雄、雌金型を用いて発泡体を製造する場合においても、押出成形法と同様、本発明の熱可塑性エラストマー組成物と化学発泡剤及び/又は物理発泡剤を供給シリンダー内で溶融混練して均一化させる。溶融混練されて均一化した該発泡剤含有の溶融状熱可塑性エラストマー組成物を、一対の雄、雌金型で形成される金型キャビティ内に供給し、必要に応じて賦型した後、金型内で冷却固化させることにより発泡体を製造することができる。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、単層で使用することもできるし、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の層を含む二層以上の多層成形体として使用することもできる。多層成形体の構成としては、例えば、非発泡層－発泡層、非発泡層－発泡層－非発泡層、発泡層－非発泡層－発泡層、非発泡層－発泡層－非発泡層－発泡層等の構成をあげることができる。ここで、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、非発泡層にも使用することができ、本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなる層が2層以上ある場合、熱可塑性エラストマー組成物を構成する成分（A）、成分（B）及び必要に応じて選択されるその他の成分の含有量は同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、多層成形体は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物以外の各種重合体からなる層を含んでいてもよく、例えば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物か

らなる発泡層に芯材を積層した多層成形体、本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなる非発泡層と発泡層とからなる多層成形体の発泡層側に、さらに芯材が積層されてなる多層成形体をあげることができる。

多層成形体は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いることにより、
5 発泡層の発泡倍率を高くすることができ、クッション性及び反発弹性等の感触、発泡性に優れる多層成形体を得ることができる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなる非発泡層を有する多層成形体の場合、耐傷つき性、耐摩耗性及び耐衝撃性等の各種物性に優れる多層成形体を得ることができる。
該非発泡層の表面には、しば模様やステッチ模様等が施されていてもよく、こ
10 の場合は意匠性に優れた多層成形体を製造することができる。

多層成形体における発泡層の厚みは、多層成形体の感触、反発弹性、強度を高める観点から、好ましくは1～10mmであり、より好ましくは2～8mmである。また、多層成形体における非発泡層の厚みは、突き刺し強度、柔軟性を高める観点から、好ましくは0.1～2mmであり、より好ましくは0.5
15 ～1.2mmである。

多層成形体において、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を発泡層として使用する場合、その発泡倍率は、触感、軽量化、反発弹性、強度の観点から、好ましくは2.7～6.0倍であり、より好ましくは3.0～5.5倍であり、さらに好ましくは3.5～5.0倍である。

20 多層成形体は、公知の成形方法により製造される。例えば下記の方法により製造することができる。

(1) 非発泡層－発泡層からなる多層成形体の製造

非発泡層－発泡層からなる多層成形体は、①接着又は熱融着法、②一体製造法等の方法を用いて製造することができる。

25 非発泡層に用いられる材料としては、本発明の熱可塑性エラストマー組成物、本発明の熱可塑性エラストマー組成物以外からなる熱可塑性エラストマー（ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなど）、ポリ塩化ビニル系樹脂、先述のポリオレフィン系樹脂又はそ

の架橋体等の各種重合体が通常用いられる。これらの中では、非発泡層を多層成形体表皮層として用いる場合、多層成形体の耐傷つき性の観点で、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。また、成分（A）としてポリオレフィン系樹脂を用いる場合、リサイクル等の観点から、ポリオレフィン系樹脂又はその架橋体、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。なお、これらの重合体には顔料、各種安定剤、フィラー等を配合することもできる。

①接着又は熱融着法

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を所望の形状の発泡体に成形した後、
10 別途製造した非発泡体を公知の接着剤を用いて接着する方法、あるいは熱融着法で一体化する方法である。

熱可塑性エラストマー組成物を所望の形状を有する非発泡体に成形する方法としては、押出成形法、射出成形法、圧縮成形法、粉末成形法、真空成形法等があげられる。なお、該非発泡体を粉末成形法により製造する場合、例えば、
15 特開平10-30036号公報、特開平5-5050号公報、特開2001-49052号公報等に記載された粉末成形用エラストマー組成物パウダーが好ましく使用される。

なお、射出成形法（低圧射出成形法、射出圧縮成形法など）において、金型キャビティ内に供給、賦形された発泡熱可塑性エラストマー組成物が冷却固化されないうちに、雄金型及び/又は雌金型を所定量開き、金型キャビティ容積を拡大することにより、より高発泡倍率を有する発泡体を製造することもできる。（以下、キャビティスライド法と称す。）

②一体製造法

非発泡層一本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層からなる多層成形体は、共押出成形法、二層射出成形法、二層粉末成形法等により、一体製造することも可能である。この場合、多層成形体はシート状（二層粉末成形法では複雑な形状とすることもできる）、筒状等の所望の形状に製造される。

また、雄金型または雌金型内に非発泡体を配置した状態で、発泡体層の成形

を行うことにより、発泡体の成形と同時に非発泡体及び発泡体を一体化することにより製造することもできる。

このような方法で製造された多層成形体は、真空成形法等を適用したり、折り曲げることによって、さらに所望の形状に加工することもできる。

5 (2) 非発泡層－発泡層－芯材層からなる多層成形体の製造

非発泡層－発泡層からなる多層成形体の発泡層側に、さらに芯材が積層されてなる多層成形体を使用することもできる。芯材を構成する材料としては、公知のポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体等の剛性を有する樹脂が好ましく用いられる。なお、芯材からなる層（芯材層）の厚みは、多層成形体の強度を高める観点、柔軟性の観点から、通常1～20mmであり、好ましくは2～5mmである。芯材は予め賦型された発泡体でもあってもよく、この場合はさらに軽量性に優れた多層成形体を得ることができる。

非発泡層－発泡層－芯材層からなる多層成形体の製造方法としては、①接着又は熱融着法、②芯材用の溶融樹脂を供給賦型する方法、③積層一体成形法等があげられる。

①接着又は熱融着法

非発泡層及び発泡層からなる二層成形体を製造した後、芯材を公知の接着剤又は熱融着で貼合することによって製造することができるし、発泡層及び芯材からなる二層成形体を製造した後、非発泡体を同方法で貼合することもできるし、非発泡体、発泡体及び芯材を、本方法を用いて貼合することもできる。

②芯材用の溶融樹脂を供給賦型する方法

射出成形法（低圧射出成形法、射出圧縮成形法など）等の方法により芯材形成用の溶融体を非発泡層－発泡層からなる多層成形体の発泡層側に供給し、必要に応じて賦型することにより芯材の成形と同時に一体化することにより製造することもできる。

③積層一体成形法

積層一体成形法とは、具体的には射出成形法（低圧射出成形法、射出圧縮成

形法など)、圧縮成形法等を用い、雄、雌一対の金型を使用し、予め賦型された非発泡体と予め賦型された芯材を雄型内と雌型内に各々に配置し、次いで該非発泡体と該芯材との間に、発泡剤を含有した溶融体を供給し、必要に応じて賦型した後、発泡させることにより該非発泡体と該芯材との間に発泡体を形成
5 すると同時に、非発泡体、発泡体及び芯材を一体化する方法である。

また、積層一体成形法において、発泡剤を含有した溶融体を前記非発泡体と芯材間に供給し、必要に応じて賦型した後、溶融体が冷却固化しない間に、雄金型及び/又は雌金型を所定量開き、該非発泡体と芯材の間に構成される発泡体の賦型容積を拡大することにより、より発泡倍率の高い発泡層を有する多層
10 成形体を製造することもできる(キャビスライド法)。

発泡層の発泡倍率は、キャビスライド法以外の積層一体成形法を用いた場合は、主に発泡剤を含有した重合体の非発泡層と芯材間への充填量で調整され、キャビスライド法においては、さらに該雄金型及び/又は該雌金型の開き量によっても発泡倍率を任意に調整することができる。また、発泡剤としては、前
15 述の発泡剤を使用することができ、発泡助剤、気泡造核剤を併用してもよい。

これら製造方法において、接着法では、溶剤を用いるため作業環境の面で問題があり、また芯材用の溶融樹脂を供給賦型する方法では、芯材を成形する際に発泡層が熱及び圧力の影響を受けてつぶれやすいという問題点がある。そのため、積層一体成形法を用いることが好ましい。

20 以下、射出圧縮成形法を用いた非発泡体と芯材の間に発泡剤を含有した熱可塑性エラストマー組成物を溶融状態で供給して発泡させ、非発泡層—発泡層—芯材を積層一体化する方法を例示する。

図1には、射出圧縮成形法で用いる雌金型1と溶融樹脂通路3を有する雄金型2を示している。雌金型1内には予め賦型された非発泡体4が配置されており、雄金型2内にも樹脂通路3の位置に対応する個所に予め賦型された貫通孔
25 6を有する芯材5が予め配置されている。

図2に示すように、雄、雌金型を所定の位置まで接近させ、射出機(図示せず)で溶融混練された発泡剤を含有した熱可塑性エラストマー組成物の溶融体

8 を雄金型 2 の樹脂通路 3 を通じて芯材 5 の貫通孔 6 より非発泡体 4 と芯材 5 で形成されるキャビティ 7 内に供給する。

貫通孔の形状は、発泡剤を含有した熱可塑性エラストマー組成物の溶融体がキャビティ 7 内に供給できるものであれば特に限定されるものではなく、丸孔 5 、角孔等任意の孔形状が適用できる。また、貫通孔の大きさについても特に限定されるものではないが、あまり大きすぎると芯材としての剛性が低下してしまうためできるだけ小さくすることが好ましい。

発泡剤と該熱可塑性エラストマー組成物の射出機内での溶融混練温度は、使用する発泡剤などにより任意に設定されるが、通常 170 ~ 260 °C の範囲で 10 ある。

次に、供給完了後または、供給を行いながら雄金型 2 及び/又は雌金型 1 を移動型締めして、発泡剤を含有した熱可塑性エラストマー組成物の溶融体 8 をキャビティ 7 内に充填、賦形し該熱可塑性エラストマー組成物を発泡させるとともに非発泡体 4 と芯材 5 を積層一体化する（図 3）。この型締めによる賦形 15 圧力は、発泡熱可塑性エラストマー組成物をより発泡しやすくするためできるだけ低い圧力とするのが望ましく、10 MPa 以下とするのが好ましい。

積層一体化した後、金型内で冷却し、その後金型を開き多層積層体を取り出すことにより、非発泡層-発泡層-芯材からなる多層積層体 9 が得られる。

また、図 4 にはキャビスライド法の例を示しており、図 3 で示した発泡剤含有の発泡剤を含有した熱可塑性エラストマー組成物の溶融体 8 を型締めによりキャビティ 7 内に充填、賦形して発泡させ、非発泡体 4 と芯材 5 を積層一体化した後、該発泡熱可塑性エラストマー組成物の冷却が完了しない間に雄金型 2 及び/又は雌金型 1 を所定量開いてキャビティ容積を拡大することにより、発泡層の発泡倍率をより高めた多層積層体 10 を得ることができるようになる。

25 金型を所定量開くタイミングは、熱可塑性エラストマー組成物が発泡できる状態であればいつでもよいが、あまり冷却が進むと発泡倍率が高くできないため賦形完了後 10 秒以内に型開きをおこなうことが望ましい。

また、上記芯材の代わりに、芯材以外の材料からなるシートを用いて、非発

泡層一本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層—芯材以外の材料からなる層からなる多層成形体を製造することもできる。芯材以外の材料からなるシートは、本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなるものであってもよいし、異なるものであってもよい。

5 さらに、非発泡層を形成する雌金型または雄金型の製品面に皮しほ模様やステッチ模様を予め施しておくことにより、多層成形体の表面に皮しほ模様やステッチ模様を施すことができ、多層成形体に高級感を付与することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、種々の成形体に成形加工され、その優れた特徴を利用して、車両部品、電気・電子機器部品、電線、建築材料、

10 農・水産・園芸用品、化学産業用品、土木資材、産業・工業資材、家具、文房具、日用・雑貨用品、衣服、容器・包装用品、玩具、レジャー用品、医療用品等の用途に用いることができる。車両部品としては、たとえば、インパネ、ドア、ピラー、エアーバッグカバー等の自動車内装表皮；オーバーフェンダー、クラウディングパネル、ルーフレール、サイドモール等の自動車外装部品；自

15 転車部品等があげられる。電気・電子機器部品としては、たとえば、電気部品、電子部品、弱電部品、家電部材、冷蔵庫用品、照明器具、電気用各種カバー等があげられる。電線としては、プラスチックケーブル、絶縁電線、電線保護材等があげられる。建築材料としては、たとえば、リブ、巾木、パネル、ターポリン等の壁・天井材用途；波板、樋、屋根下地材等の屋根材用途、敷居材、

20 タイル等の床材用途；目地、目地棒、防水シート等の防水用途、ダクト、ケーブルダクト、プレハブ部材、浄化槽等の設備・装置部品用途；建築用エッジ、建築用ガスケット、カーペット抑え、アングル、ルーバー等の構造・造作材用途；ジョイナー、養生シート等の工業資材用途があげられる。農・水産・園芸用品としては、たとえば、農業用ハウス用途等があげられる。産業・工業用

25 資材としては、たとえば、機械カバー、機械部品、パッキング、ガスケット、ホース、チューブ、フランジ、レザーアンプル、ボルト、ナット、バルブ、金属保護用フィルム等があげられる。家具としては、たとえば、キャビネット、スツール、ソファー、マット、カーテン、テーブルクロス等があげられる。文房具

としては、カードケース、筆記具ケース、アクセサリー、キーケース、キャッシュカードケース、ステッカー、ラベル、ブックカバー、ノートカバー、バインダー、手帳、表紙、ファイル、カード、定期類、下敷き、ホルダー、マガジントレー、アルバム、テンプレート、筆記具軸等があげられる。日用・雑貨用品としては、たとえば、風呂蓋、すのこ、バケツ、洋服カバー、布団ケース、洋傘、傘カバー、すだれ、裁縫用具、棚板、棚受け、額縁、エプロン、トレー、テープ、紐、ベルト類、鞄、ホース、チューブ等があげられる。衣服としては、レインコート、合羽、雨具シート、子供レザーコート、靴、シューズカバー、履き物、手袋、スキーウエア、帽子、帽子用副資材等があげられる。容器・包装用品としては、たとえば、食品容器、衣料包装品、梱包・包装資材、化粧品瓶、化粧品容器、薬品瓶、食品瓶、理化学瓶、洗剤瓶、コンテナ、キャップ、フードパック、積層フィルム、工業用シュリンクフィルム、業務用ラップフィルム等があげられる。医療用品としては、たとえば、輸液パック、連続携行式腹膜透析パック、血液パック、医療用チューブ等があげられる。

15

実施例

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明する。

[I] 成分（A）熱可塑性樹脂の評価

(1) メルトフローレート

J I S - K - 7 2 1 0 に従い、230℃でのメルトフローレートを測定した
(荷重2.16kg)。

(2) ダイスウェル比

J I S - K - 7 1 9 9 に従い、バレル温度190℃、キャピラリー直径1m
m、キャピラリー長さ10mm、せん断速度122sec⁻¹の条件で熱可塑性
樹脂を押し出し、ダイスウェル比(試料の直径/キャピラリー直径)を求めた。

[II] 成分（B）水添ビニル芳香族化合物ー共役ジエン系共重合体の評価

(1) ビニル芳香族化合物の含有量

成分（B）の四塩化炭素溶液を用いて、¹H-NMR測定法(周波数90MHz)

z) より求めた。

(2) 水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合

成分(B)の赤外分析を行い、モレロ法により求めた。

5 (3) 共役ジエン単位の二重結合の水添率

成分(B)の四塩化炭素溶液を用いて、¹H-NMR測定法(周波数90MHz)

z) より求めた。

(4) メルトフローレート

JIS-K-7210に従い、230℃でのメルトフローレートを測定した
10 (荷重2.16kg)。

実施例及び比較例に記した熱可塑性エラストマー組成物の諸特性は次の方法
により測定した。

(1) 流動性

JIS-K-7210に従い、230℃でのメルトフローレートを測定した
15 。(荷重2.16kg)

(2) 引張試験

JIS-K-6251に従い、試験片(2mm厚プレス成形シート)にダンベル状3号型、引張速度200mm/minの条件にて、引張り強さ及び切断時伸びを測定した。

20 (3) 柔軟性

JIS-K-6253に従い、前記試験片(2mm厚プレス成形シート)を
4枚重ね、タイプAデュロメータ硬さを測定した。

(4) 耐熱性試験

JIS-K-6257に従い、ノーマルオーブン法にて、熱可塑性エラスト
25 マー組成物の1mm厚プレス成形シートを、試験温度110℃、試験時間10
0時間の条件下で加熱し、耐熱性を判定した。この時、吊るされた試験片は、
互いに接触しあったり、試験機槽内の壁のどの部分にも触れたりしないように
した。

耐熱性の判定

- ：試験前後で1mm厚プレスシートに変形が認められない。
×：1mm厚プレスシートが変形もしくは溶融し、試験前の形状を保持できない。

5 (5) 加工性

JIS-K-7199に従い、バレル温度190°C、キャピラリー直径2.095mm、キャピラリー長さ8mm、せん断速度132sec⁻¹条件で熱可塑性エラストマー組成物を押し出し、ダイスウェル比（試料の直径／キャピラリー直径）を測定し、得られたストランドの押し出し表面肌を判定した。なお、ダイスウェル比が大きいほど、押し出し成形時の成形品の形状保持性は優れる。

押し出し表面肌の判定

- ：押し出し表面肌が平滑である。
△：わずかながら、押し出し表面肌の荒れが見られる。
×：押し出し表面肌が平滑でなく、サメ肌である。

15 (6) 折り曲げ時の耐白化性

上記押出加工性評価時に用いた熱可塑性エラストマー組成物のストランドを折り曲げ、折り曲げ時の耐白化性を判定した。

- ：折り曲げた部分が白化しなかった。
×：折り曲げた部分が白化した。

20 (7) 発泡倍率の測定

得られた成形体の発泡層の厚みを、発泡層が未発泡であった場合の厚み（実施例5、6、比較例3では、2mm）で割った値を発泡倍率とした。なお、発泡倍率が高いほど、感触、軽量性、反発弾性に優れる。

(8) 外観（発泡セルの均一さ）

25 発泡層を目視により観察し、発泡セルが均一である場合を○、発泡セルが不均一である場合を×とした。

実施例1～4及び比較例1～2

表1記載のポリプロピレン系樹脂、表2記載の水素添加ビニル芳香族化合物

－共役ジエン系共重合体、表3記載のエチレン系重合体、酸化防止剤を、表3記載の配合比で、ラボプラストミル（東洋精器株式会社製 65C150）を用いて、混練量84g、温度180℃、回転数50r.p.mの条件で5分間混練を行い、熱可塑性エラストマー組成物を得た。該組成物の評価結果を表3及び
5 表4に示す。

表1

ポリプロピレン系樹脂

	単位	(A) - 1	(A) - 2	PP-1
メルトフローレート	g/10分	4. 0	12. 2	22. 3
ダイスウェル比		2. 31	3. 46	1. 43

(A) - 1 : ポリプロピレン樹脂

(A) - 2 : プロピレン-エチレン共重合体樹脂(エチレン単位含有量；4重量

10 %)

PP-1 : (A) の条件を充足しないポリプロピレン系樹脂

表2

水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体

	単位	(B)-1	(B)-2	共重合 体-1
(i) ビニル芳香族化合物単位の含有量	重量%	9	15	20
(ii) 水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合	%	80	80	42
(iii) 共役ジエン単位の二重結合の水添率	%	98	98	98
メルトフローレート	g/10分	10	30	13

(B)-1 : 水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体

(B)-2 : 水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体

5 共重合体-1 : (B)の条件を充足しない水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体

表3

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成					
(A) - 1	重量部	25	25		20
(A) - 2	重量部			25	
(B) - 1	重量部	75		75	60
(B) - 2	重量部		75		
(C) - 1	重量部				20
酸化防止剤	重量部	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
物性					
メルトフローレート	g / 10分	8. 6	23. 7	11. 2	6. 0
引張破断強度	MPa	10. 1	11. 9	10. 6	7. 5
引張破断伸び	%	1010	750	1080	1080
硬度(デュロメーター硬さ A)		75	75	77	77
耐熱性		○	○	○	○
ダイズ・ウェル比		1. 97	1. 36	1. 60	2. 30
押出し表面肌		△	○	○	○
折り曲げ時の耐白化性		○	○	○	○

(C) - 1 : エチレン-1-ブテン共重合体 (1-ブテン単位含量: 17 重量%、
23 °Cにおける密度 0.885 g / cm³、JIS-K-7210に準拠し、
190 °C、荷重 2.16 kg でのメルトフローレート = 0.6 g / 10 分)

5 酸化防止剤: イルガノックス 1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)
)

表 4

	単位	比較例 1	比較例 2
組成			
(A)-1	重量部	25	
PP-1	重量部		25
(B)-1	重量部		75
共重合体-1	重量部	75	
酸化防止剤	重量部	0.1	0.1
物性			
メルトフローレート	g/10分	13.1	9.6
引張破断強度	MPa	12.4	10.7
引張破断伸び	%	620	1070
硬度(デュロメータ-硬さA)		79	71
耐熱性		○	○
ダイスウェル比		1.98	1.08
押出し表面肌		○	○
折り曲げ時の耐白化性		×	○

酸化防止剤：イルガノックス 1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）

実施例 5

- 5 直径 300 mm の円板金型の雌金型内にポリプロピレン及びエチレン・ α -オレフィン系ゴムからなるポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物（住友化学工業株式会社製 WT 315）からなる非発泡体（厚み 0.5 mm）を配置し、雄金型内には樹脂通路の位置に対応する個所に直径 10 mm の貫通孔を有する厚み 4 mm のポリプロピレン樹脂芯材（住友化学工業株式会社製のポリプロピレン樹脂 AZ 864 E 4）を配置し、雄金型と雌金型の間の距離を 8.5 mm（非発泡体と芯材とのクリアランスは 4 mm）に調整した。射出圧縮

成形法のキャビティスライド法により非発泡体と芯材との間に、ポリプロピレン樹脂（メルトフローレート=4.0 g／10分、ダイスウェル比=2.3）のペレット30重量部と、水添スチレンーブタジエンプロック共重合体（メルトフローレート=10 g／10分、スチレン単位含有量9重量%、水添された全ブタジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖（本例ではエチル基）を有する水添されたブタジエン単位数の割合が80%、ブタジエン単位の二重結合の水添率が98%である水添スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体）のペレット70重量部と、無機系化学発泡剤を40%含有する粉末状発泡剤マスターバッチMB3074（三協化成製）8重量部とを混合した熱可塑性エラストマー組成物を用いて、非発泡層—発泡層—芯材層からなる多層成形体の積層一体成形を行った。本実施例では、キャビティスライド時に発泡させる方法を用いた。

上記の発泡剤を含有する熱可塑性エラストマー組成物を射出機に投入し、200°Cの温度で溶融、混練した。溶融混練後、未発泡状態換算で厚み2mmとなる量の該溶融混練体を、温度50°Cに調整された未閉鎖の雄、雌金型内の芯材と非発泡体の間（非発泡体と芯材とのクリアランスは4mm）に供給し、加圧面圧5MPaで型締めし、雄金型と雌金型の間の距離を6.5mm（該溶融混練体厚みは2mm）に賦形し、非発泡体と溶融混練体と芯材とを積層一体化した。

次に、型締めによる賦形完了から1.5秒間5MPaで加圧した後、該雄金型と雌金型の間の距離が13.5mmになるまで開き、該溶融混練体を発泡させた。この状態のまま60秒間金型内で冷却した後、金型を開いて非発泡層—発泡層—芯材層からなる多層成形体を取り出した。この多層成形体の評価結果を表1に示す。

25 比較例3

実施例5において、水添スチレンーブタジエン共重合体の代わりに、旭化成株式会社製 タフテック H1042（JIS-K-7210、230°C、2.16kg荷重におけるメルトフローレート=30 g／10分、スチレン単位

含有量 1.5 重量%、水添された全ブタジエン単位数に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添されたブタジエン単位数の割合が 4.2 %、ブタジエン単位の二重結合の水添率が 9.8 % である、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体) を用いた以外は、実施例 5 と同様に多層成形体を製造した。この
5 多層成形体の評価結果を表 5 にまとめた。

実施例 6

実施例 5 で用いたポリプロピレン樹脂のペレット 2.0 重量部、実施例 1 で用いた水添スチレン-ブタジエン系共重合体のペレット 6.0 重量部、プロピレン-エチレン共重合体樹脂(エチレン単位含有量 4 重量%、メルトフローレート = 1.2 g / 10 分、ダイスウェル比 = 3.5) のペレット 2.0 重量部、粉末状発泡剤マスター バッチ MB 3074 (三協化成製) 8 重量部とを混合した熱可塑性エラストマー組成物を用いた以外は、実施例 6 と同様に多層成形体を製造した。この多層成形体の評価結果を表 5 にまとめた。

これら実施例では、キャビティスライド法を用いて熱可塑性エラストマー組成物からなる非発泡体と樹脂芯材とを積層一体成形することにより、発泡倍率の高い、すなわち軽量性に優れる多層成形体を得ることができた。

表 5

多層成形体の評価結果

	実施例 1	比較例 1	実施例 2
発泡倍率	3.6	2.5	3.6
柔軟性	76	82	78
外観(セルの均一さ)	○	×	○

20 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明により、リサイクルが可能であり、加工性、耐熱性、柔軟性、折り曲げ時の耐白化性に優れた押出成形体を得ることができる熱可塑性エラストマー組成物、その押出成形体及び発泡体、並びに該発泡体の層を有する多層成形体を提供することができる。また、本発明の熱可塑性エラ

ストマー組成物及び成形体は、上記の優れた物性を生かして種々の用途に用い
ることができる。

請求の範囲

1. 下記成分（A）及び成分（B）を含有し、成分（A）／成分（B）の重量比が5／95～95／5である熱可塑性エラストマー組成物。

5 (A) : J I S - K - 7 2 1 0 に準拠し、230°C、2. 16 kg荷重下で測定されたメルトフローレートが0. 001～100 g／10分の範囲にあり、J I S - K - 7 1 9 9 に準拠して測定されたダイスウェル比が1. 7～5. 0である熱可塑性樹脂

(B) : 下記(i)～(iii)のすべての条件を充足する水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体

(i) ビニル芳香族化合物単位の含有量が50重量%以下であること

(ii) 水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合が60%以上であること

15 (iii) 水添ビニル芳香族化合物—共役ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

2. 成分（A）がポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. 成分（B）が水添スチレン—ブタジエン共重合体である請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 成分（A）／成分（B）の重量比が、15／85～45／55である請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物を押出成形して得られる押出成形体。

25 6. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層を有する多層成形体。

7. 成分（A）がポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第6項記載の多層成形体。

8. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる発泡層及び非発泡層を含む多層成形体。

9. 成分(A)がポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第8項記載の多層成形体。

5 10. 下記成分(a)～(c)から選ばれる少なくとも1種の成分を含有する非発泡層を含む請求の範囲第6又は7項記載の多層成形体。

(a) ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物

(b) ポリオレフィン系樹脂

(c) ポリオレフィン系樹脂架橋体

10 11. 発泡層側に芯材が積層されてなる請求の範囲第6－10項のいずれかに記載の多層成形体。

12. 芯材がポリプロピレン系樹脂を含有する芯材である請求の範囲第11項記載の多層成形体。

13. 発泡層が射出成形されて得られたものである請求の範囲第6－12項

15 のいずれかに記載の多層成形体。

1/2

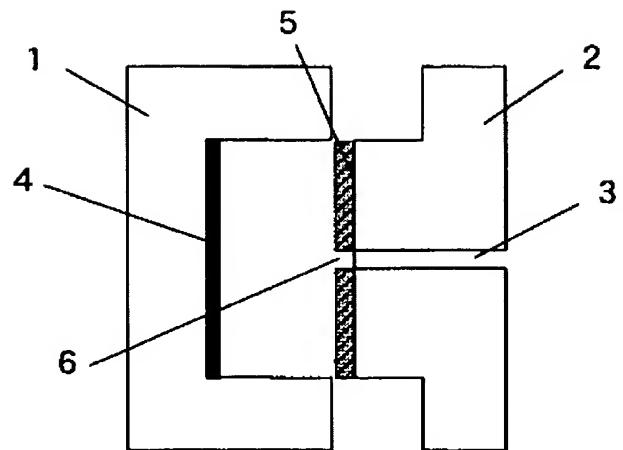


図 1

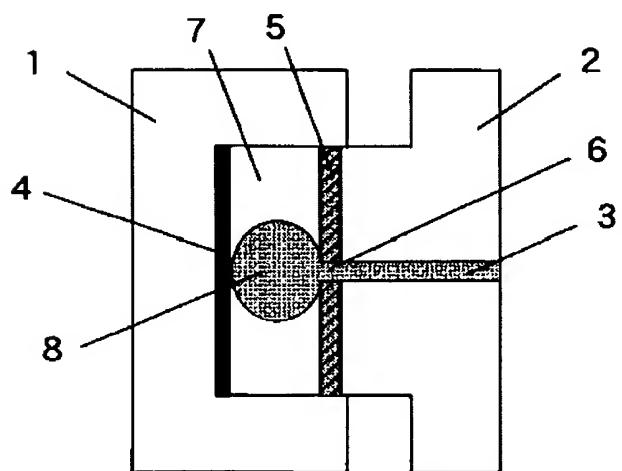


図 2

2/2

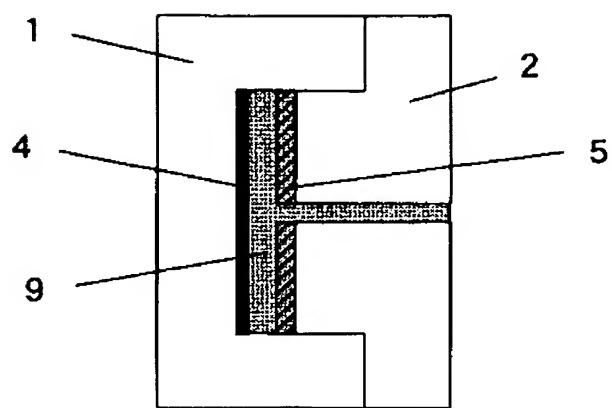


図 3

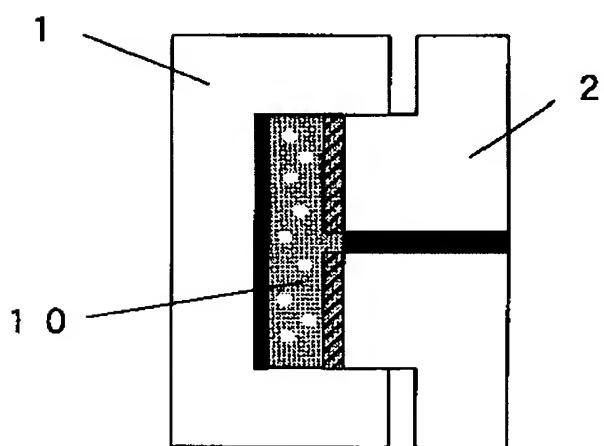


図 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08L53/02, B32B25/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, B32B25/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-49051 A (JSR Corp.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; examples & WO 00/75229 A1	1-13
X	EP 1057865 A1 (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), 06 December, 2000 (06.12.00), Claims; examples & JP 2001-049052 A Claims; examples & JP 2001-191456 A Claims; examples	1-13
X	JP 2000-141550 A (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Claims; examples (Family: none)	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2002 (27.06.02)Date of mailing of the international search report
09 July, 2002 (09.07.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1041111 A1 (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), 04 October, 2000 (04.10.00), Claims; examples & JP 11-263880 A Claims; examples & WO 99/29775 A1	1-13
X	JP 9-156009 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; examples (Family: none)	1-13
X	JP 5-93125 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 16 April, 1993 (16.04.93), Claims; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08L101/00, C08L53/02, B32B25/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08L1/00-101/16, B32B25/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-49051 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.02.20, 特許請求の範囲、実施例 & WO 00/75229 A1	1-13
X	EP 1057865 A1 (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2000.12.06, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2001-049052 A, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2001-191456 A, 特許請求の範囲、実施例	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J 9552

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-141550 A (住友化学工業株式会社) 2000. 05. 23, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13
X	EP 1041111 A1 (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2000. 10. 04, 特許請求の範囲、実施例 & JP 1.1-263880 A, 特許請求の範囲、実施例 & WO 99/29775 A1	1-13
X	JP 9-156009 A (三井石油化学工業株式会社) 1997. 06. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 5-93125 A (日本合成ゴム株式会社) 1993. 04. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13